

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Josip Lubina

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Josip Lubina

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Darku Landeku na odvojenom vremenu te pomoći oko izrade ovog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Saši Kovačiću na strpljenju i pomoći oko provedbe i izrade eksperimentalnog dijela rada.

Hvala mojim prijateljima i kolegama koji su olakšali i uljepšali moje studentske dane.

Hvala mojoj obitelji, posebno sestri Antoniji, na podršci i razumijevanju tijekom mog školovanja.

Josip Lubina



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **JOSIP LUBINA** Mat. br.: **0035192639**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Usporedba svojstava tvrdih prevlaka na nehrđajućem čeliku EN X5CrNi18-10**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Comparison of the properties of hard coatings on stainless steel EN X5CrNi18-10**

Opis zadatka:

Austenitni nehrđajući čelici pokazuju niz dobrih korozijskih i mehaničkih svojstava, ali im je relativno niska otpornost na trošenje. Povišenje otpornosti na trošenje ovih čelika moguće je postići primjenom postupaka modificiranja i prevlačenja površine te dupleks postupcima. Izbor odgovarajućeg dupleks postupka i njegov utjecaj na svojstva nehrđajućih austenitnih čelika nije još dovoljno istražen. Prema dostupnoj literaturi i izvorima informacija, u radu treba opisati provedbu dupleks postupka nitriranja u plazmi i plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) na podlozi od nehrđajućih čelika s naglaskom na tvrde prevlake TiN, TiN/TiCN i TiN/TiBN.

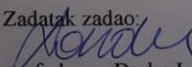
U eksperimentalnom dijelu rada treba planirati pokuse PACVD prevlačenja i provesti ispitivanja prionjivosti, debljine prevlake i otpornosti na abraziju prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN na podlozi od nehrđajućeg čelika EN X5CrNi18-10. Određivanje debljine prevlake provesti kalotestom. Prionjivost prevlake ispitati određivanjem stupnja prionjivosti prema normi VDI 3198. Otpornost na abraziju ispitati metodom „suhi pijesak-gumeni kotač“. Na temelju analize rezultata ispitivanja preporučiti optimalnu prevlaku za ispitivani čelik

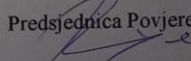
U radu navesti korištenu literaturu i stručnu pomoć.

Zadatak zadan:
03. svibnja 2018.

Rok predaje rada:
05. srpnja 2018.

Predviđeni datum obrane:
11. srpnja 2018.
12. srpnja 2018.
13. srpnja 2018.

Zadatak zadao:

prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
SAŽETAK.....	IV
SUMMARY	V
1. UVOD.....	1
2. NEHRĐAJUĆI ČELICI	2
2.1. Uvjeti korozijske postojanosti čelika	2
2.2. Austenitni čelici	6
2.2.1. Austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika (ELC – Extra Low Carbon) ..	8
2.2.2. Austenitni čelici legirani dušikom	8
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA	10
3.1. Dupleks postupci.....	10
3.1.1. Nitiranje u plazmi	11
3.1.2. PACVD postupak.....	15
3.1.2.1. TiN prevlaka	17
3.1.2.2. TiCN prevlaka.....	20
3.1.2.3. TiBN prevlaka.....	21
4. METODE KARAKTERIZACIJE	24
4.1. Određivanje otpornosti na abrazijsko trošenje.....	24
4.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake utiskivanjem Rockwell C indentora.....	25
4.3. Ispitivanje debljine prevlake	27
EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
5.1. Izrada ispitnih uzoraka	30
5.2. Nitiranje u plazmi i PACVD prevlačenje	31
6. REZULTATI	35
6.1. Ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje.....	35
6.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake utiskivanjem Rockwell C indentora.....	38
6.3. Ispitivanje debljine prevlake kalotestom.....	40
7. ZAKLJUČAK.....	42
LITERATURA.....	43
PRILOZI.....	45

POPIS SLIKA

Slika 1 Schaefflerov strukturni dijagram [2].....	5
Slika 2 Mikrostruktura austenitnog čelika [3].....	7
Slika 3 Osnovna podjela postupaka inženjerstva površina [8].....	10
Slika 4 Presjek dupleks sloja [10]	11
Slika 5 Dijagram dupleks postupka nitriranja u plazmi i prevlačenja [8].....	11
Slika 6 Koebel-ov model nitriranja u plazmi [10].....	12
Slika 7 Izgled nitriranog sloja [10]	13
Slika 8. Primjer nitriranih dijelova, a) radilica [11], b) kalup za injekcijsko prešanje [10]	14
Slika 9 Shema postupka plazmatskog nitriranja [10].....	14
Slika 10 Shematski prikaz PACVD uređaja [13]	15
Slika 11 Presjek nitriranog sloja za dva omjera protoka $N_2/(H_2+N_2)$: a) 50 %, b) 25 % [17] .	19
Slika 12 Površinska tvrdoća nakon prevlačenja za dva omjera protoka $N_2/(H_2+N_2)$: a) 25 %, b) 50 % [17].....	19
Slika 13 a) presjek TiCN prevlake i b) kemijski sastav po dubini prevlake [19]	20
Slika 14 Kemijski sastav prevlake, uzorak TiBN5 [21]	22
Slika 15 Kemijski sastav prevlake, uzorak TiBN80 [21]	22
Slika 16 Poprečni presjek uzorka: a) TiBN5, b) TiBN80 [21].....	23
Slika 17 Shematski prikaz uređaja za abrazijsko ispitivanje po metodi suhi pijesak-gumeni kotač [23].....	24
Slika 18 Shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja indentora [24]	26
Slika 19 Šest razreda kvalifikacije mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja Rockwell C indentora prema normi VDI 3198 [24].....	26
Slika 20 Shematski prikaz mjerenja otiska [24].....	28
Slika 21 Izgled uzorka.....	30
Slika 22 Tijek postupka nitriranja u plazmi [24].....	32
Slika 23 Tijek postupka prevlačenja PACVD TiN/TiCN prevlakom [24]	33
Slika 24 Dijagram postupka prevlačenja PACVD TiN/TiBN prevlakom [24].....	34
Slika 25 uređaj za ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje	35
Slika 26 Makroskopski izgled trošene površine uzoraka: a) nitriran u plazmi, b) NP+TiN/TiCN, c) NP + TiN/TiBN.....	36
Slika 27 Ovisnost broja okretaja i promjene mase uzoraka	37
Slika 28 Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [25]	38
Slika 29 Otisak nakon ispitivanja prionjivosti: a) TiN/TiCN prevlake, b) TiN/TiBN prevlake	38
Slika 30 Prionjivost prevlaka: a) TiN/TiCN i b) TiN/TiBN	39
Slika 31 Uređaj za ispitivanje debljine prevlake [26]	40
Slika 32 Otisak nakon mjerenja debljine prevlake: a) TiN/TiCN prevlaka, b) TiN/TiBN prevlaka	40

POPIS TABLICA

Tablica 1 Vrste PACVD prevlaka [10]	16
Tablica 2 Parametri nitriranja u plazmi [17]	18
Tablica 3 Parametri nanošenja prevlake PACVD TiN [17]	18
Tablica 4 Kemijski sastav čelika X5CrNi18-10 [6]	30
Tablica 5 Parametri nitriranja u plazmi	31
Tablica 6 Parametri postupka otprašivanja i nitriranja u plazmi [24]	32
Tablica 7 Parametri postupka prevlačenja PACVD TiN/TiCN prevlakom [24]	33
Tablica 8 Parametri postupka prevlačenja PACVD TiN/TiBN prevlakom [24]	34
Tablica 9 Masa ispitnih uzoraka nakon određenog broja okretaja gumenog kotača	35
Tablica 10 Gubitak mase ispitnih uzorka nakon određenog broja okretaja gumenog kotača ..	37
Tablica 11 Rezultati mjerenja debljine prevlake	41

SAŽETAK

U radu je opisana usporedba svojstava tvrdih prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN na nehrđajućem čeliku X5CrNi18-10. Prevlake TiN/TiCN i TiN/TiBN nanešene su plazmatski potpomognutim prevlačenjem iz parne faze (PACVD). Otpornost prevlaka na abraziju određena je metodom „suhi pijesak-gumeni kotač“ prema normi ASTM G65. Debljina prevlake određena je kalotestom prema normi ISO EN 1071-2:2003. Prionjivost prevlake ispitana je utiskivanjem Rockwell C indentora prema normi VDI 3198. Iz provedenih ispitivanja utvrđeno je da je TiN/TiBN prevlaka otpornija na abrazijsko trošenje, te da ima bolju prionjivost od TiN/TiCN prevlake.

Ključne riječi: PACVD, TiN, TiCN, TiBN, X5CrNi18-10.

SUMMARY

In this paper, comparison of the properties of hard coatings TiN/TiCN i TiN/TiBN on stainless steel EN X5CrNi18-10, is described. Coatings TiN/TiCN and TiN/TiBN were produced by plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD). The abrasion resistance of coatings is determined by the „dry sand-rubber wheel“ method according to the ASTM G65 standard. Coating thickness is determined by ball rotation test (Calotester) according to the ISO 1071-2:2003 standard. Coating adhesion is determined by insertion of Rockwell C indenter, according to the VDI 3198 norm. From tests carried out it was found that the TiN/TiBN coating is more abrasion resistant and has better adhesion than the TiN/TiCN coating.

Key words: PACVD, TiN, TiCN, TiBN, X5CrNi18-10.

1. UVOD

Nehrđajući čelici imaju široko područje primjene, od primjena u prehrambenoj industriji do petrokemijske industrije. Njihovo najvažnije svojstvo je kemijska postojanost u raznim okolišnim uvjetima, ali su svakako važna i mehanička i toplinska svojstva. Feritni i austenitni nehrđajući čelici se često koriste zbog relativno lake mogućnosti zavarivanja i zato što posjeduju dobru žilavost koja je važna zbog pojave umora materijala. Zbog svoje male tvrdoće ovi čelici nemaju dobru otpornost prema trošenju. Povišenje otpornosti na trošenje ovih čelika moguće je postići primjenom postupaka modificiranja i prevlačenja površina te dupleks postupcima. Dupleks postupak kao što i samo ime navodi, objedinjuje primjenu dva ili više postupaka inženjerstva površina, odnosno primjenu postupka modificiranja te naknadnog prevlačenja površine. Unatoč činjenici da je u prošlosti razvijen velik broj postupaka inženjerstva površina, i sa svakodnevnim porastom zahtjeva koje čelici moraju izdržati u svakodnevnoj primjeni, novi zahtjevi ne mogu se ispuniti samo s jednim od tih postupaka. Upravo tu leži potencijal dupleks postupaka budući da rezultiraju svojstvima površinskog kompozita koja se ne mogu dobiti s jednim samostalnim postupkom.

U radu će se opisati nehrđajući čelici te uvjeti korozijske zaštite, dupleks postupak nitriranja u plazmi te PACVD prevlačenja, opise će se metode karakterizacije. Eksperimentalni dio sastoji se od izrade uzoraka te provedbe postupka nitriranja u plazmi i PACVD prevlačenja. Nakon prikazanih rezultata dat će se zaključak.

2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

2.1. Uvjeti korozijske postojanosti čelika

Korozija predstavlja spontano razaranje materijala uslijed djelovanja okolnog medija koji može biti: plin, kapljevina ili krute agresivne čestice, a zbog kemijskih ili elektrokemijskih procesa. Kemijska korozija nastaje uslijed djelovanja vrućeg i suhog zraka i plinova ili neelektrolita kao npr. benzin ili aceton na površini čelika, čime dolazi do kemijskih reakcija, pretežno oksidacije. Tipičan primjer za ovu vrstu korozije je stvaranje željeznih poroznih oksida (FeO , Fe_2O_3 i Fe_3O_4) pri povišenim temperaturama ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) kod nelegiranih čelika [1].

Uvjet za nastanak elektrokemijske korozije je postojanje elektrolita (vodljiva kapljevina ili vlažni plinovi) pri čemu se korodirani metal ponaša kao anoda i u obliku iona ulazi u otopinu. Do elektrokemijskog procesa dolazi uslijed postojanja razlike elektropotencijala između dvaju kratkospojenih galvanskih elemenata, npr. dva različita metala u elektrolitu [1].

Ukoliko postoji opasnost od korozije, onda treba paziti na sljedeće pojave na konstrukcijama [1]:

- Onečišćenje produktima korozije – npr. dijelovi opreme u prehrambenoj ili farmaceutskoj industriji
- Propuštanje cjevovoda ili spremnika – tipično za kemijsku ili procesnu industriju (petrokemija)
- Narušavanje mehaničkih i fizikalnih svojstava konstrukcije, zbog djelovanja korozije, npr. kod mostova, brodova, platformi za bušenje i drugih mehanički opterećenih konstrukcija.

Kriteriji za utvrđivanje potrebne otpornosti na koroziju su sljedeći [1]:

- Dopušteni stupanj zagađenja česticama u uporabi
- Predviđena ili tražena trajnost konstrukcije
- Korozijske karakteristike okolnog medija
- Posljedice i rizici od djelovanja korozije

Na brzinu i vrstu mehanizama korozijskih procesa utječu sljedeći faktori [1]:

a) Unutrašnji faktori

- Sastav čelika i ujednačenost sastava po presjeku
- Čistoća i udjel uključaka u čeliku
- Mikrostruktura – stanje i strukturna anizotropija
- Raspodjela naprezanja

b) Vanjski faktori:

- Vrsta medija i njegov sastav
- Promjena sastava u radnim uvjetima
- Temperatura okolnog medija
- Tlak okolnog medija
- Brzina strujanja medija
- Mehanička i tribološka naprezanja
- Djelovanja elektromagnetskog polja i radioaktivnog zračenja i sl.

U praksi se kombiniraju sljedeći načini zaštite od korozije [1]:

- Primjena korozijski postojanog materijala
- Površinska zaštita manje postojanog materijala različitim metalnim i nemetalnim prevlakama
- Katodna zaštita

Korozijska postojanost predstavlja otpornost materijala na djelovanje okolnog medija. Korozijski je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Korozijska postojanost procjenjuje se i mjeri preko: gubitka mase i volumena, promjene mehaničkih i ostalih svojstava tijekom korozijskog djelovanja, opažanja pojava površinskih oštećenja te na druge načine [1].

Proces korodiranja materijala povezan je sa sposobnošću pasiviranja površine, tj. stvaranja tanke guste zaštitne prevlake. Najveći utjecaj na intenzivnost pasivacije čelika ima maseni udio kroma i drugih legirnih elemenata – Ni, Mo, W, Ti i Al, koji moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Maseni udio ugljika također ima utjecaj na korozijsku postojanost. Što je viši udio ugljika, time raste opasnost od stvaranja karbida, posebno kromovih, čime se osiromašuje čvrsta otopina na legirnim elementima. Osim masenih udjela legirnih elemenata na stupanj pasivacije utječe i vrsta medija i njegove karakteristike. Da bi čelik bio potpuno korozijski postojan, moraju istovremeno biti ispunjena dva uvjeta [1]:

1. Prvi uvjet pasivnosti čelika je da čelik sadrži barem 12 % Cr i to u čvrstoj otopini
2. Drugi uvjet pasivnosti čelika je homogena monofazna mikrostruktura. Kako bi se izbjegao nastanak lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od potencijala osnovne mase čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozijski postojani čelici teorijski bi morali imati potpuno feritnu (F), austenitnu (A) ili martenzitnu (M) mikrostrukturu bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza

Kako djeluje prisutnost specijalnih karbida Cr_{23}C_6 na korozijsku postojanost, može se pokazati proračunom sadržaja Cr u visokolegiranom Cr-čeliku. Maseni udio ugljika u karbidu Cr_{23}C_6 iznosi:

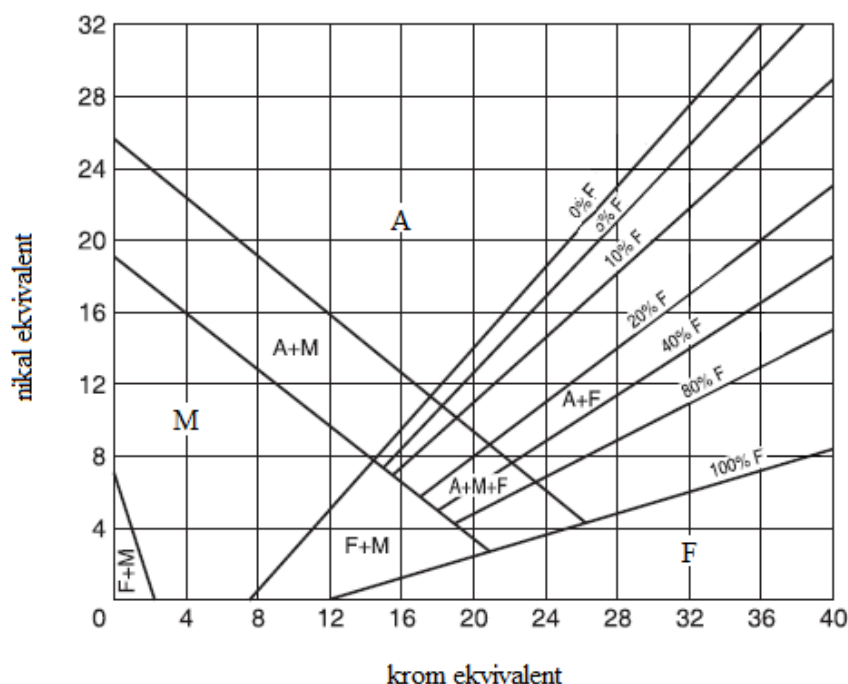
$$\frac{6 * A_r(\text{C})}{6 * A_r(\text{C}) + 23 * A_r(\text{Cr})} * 100 = 5,68 \% \text{ C} \quad (1)$$

Relativna atomska masa kroma $A_r(\text{Cr}) = 52$, a ugljika $A_r(\text{C}) = 12$, odnosno maseni udio Cr u karbidu iznosi 94,32 % Cr. To znači da svakih 1 % C veže na sebe 16,6 % Cr ili svakih 0,1 % C veže na sebe 1,66 % Cr. Tako će prema tome u čeliku s 0,1 % C i 12 % Cr u slučaju stvaranja karbida doći do: sniženja % Cr u čvrstoj otopini na 10,34 %, što nije dovoljno za potpunu antikorozivnost i do pojave druge faze (karbida). Upravo zbog toga korozijski postojani čelici moraju sadržavati što viši % Cr i što manji % C. Monofazna feritna mikrostrukutra postiže se legiranjem s alfagenim elementima (feritotvorcima) od kojih je najjači Cr i uz njega: Si, Al, Mo, V, Nb i Ti. Gamageni elementi (austenotvorci) onemogućuju stvaranje monofazne mikrostrukture i to su: Ni – kao najjači, Mn, Co, Cu i N [1].

Dobar uvid u postizivu mikrostrukturu na osnovi poznatog kemijskog sastava daju tzv. strukturni dijagrami. Schaefflerov dijagram za gašeno stanje (slika 1) pomaže u definiranju strukturnog stanja čelika na osnovi poznavanja Cr-ekvivalenta (Cr_e) i Ni-ekvivalenta (Ni_e) [1].

$$Cr_e = \%Cr + 2 * (\%Si) + 1,5 * (\%Mo) + 0,5 * (\%V + \%Nb + \%Ti) + 1 * (\%Al) \quad (2)$$

$$Ni_e = \%Ni + 30 * (\%C) + 0,5 * (\%Mn) + 0,6 * (\%Cu) + 20 * (\%N) + 0,5 * (\%Co) \quad (3)$$



Slika 1 Schaefflerov strukturni dijagram [2]

Karakterističnost feritnih i martenzitnih čelika je visok maseni udio Cr (>12 %), dok austenitne čelike karakterizira dodatno visok maseni udio Ni (>8 %). Feritni i austenitni čelici nužno sadrže što manji maseni udio ugljika (u pravilu <0,10 %). S obzirom na sastav i mikrostrukturu današnji korozijski postojani čelici svrstani su u sljedeće skupine [1]:

1. Cr – čelici (neki s dodacima Mo, Al i Ti) koji prema mikrostrukтури mogu biti:
 - Feritni (<0,10 %C, 15...18 %Cr)
 - Martenzitni i martenzitno-karbidni (0,15...1,0 %C, 13...18 %Cr)
 - Feritno-martenzitni (0,10...0,15 %C, 13...18 %Cr)

2. Cr-Ni, Cr-Ni-Mo i Cr-Mn čelici su prema mikrostrukтури:

- Austenitni
- Feritni
- Martenzitni
- Austenitno-feritni ($s \leq 10 \% \delta$ ferita)
- Martenzitno-feritni
- Austenitno-martenzitno-feritni

Novije podskupine čelika dobivene su modificiranjem sastava i mikrostrukture prethodno navedenih vrsta i to su [1]:

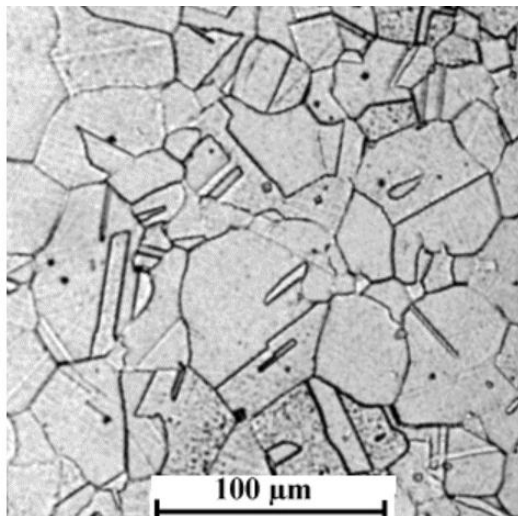
- Superferitni čelici s vrlo niskim % C i niskim masenim udjelima nečistoća (*ELA – Extra Low Additions*)
- Austenitni s vrlo niskim % C (*ELC – Extra Low Carbon*)
- Austenitni legirani dušikom
- Duplex čelici (austenitno-feritni s $>40 \%$ ferita)
- Niskougljični martenzitni (mekomartenzitni)

2.2. Austenitni čelici

To su visokolegirani čelici, legirani s Cr i Ni koji proširuju austenitno područje sve do normalnih temperatura. Karakteristike kemijskog sastava su [1]:

- Maseni udio ugljika treba biti što manji ($<0,15 \%C$), čime se smanjuje opasnost od nastanka karbida tipa ($Cr_{23}C_6$)
- Što viši maseni udio Cr (više od 18 %), zbog uvjeta antikorozivnosti
- Što viši maseni udio Ni (više od 8 %) budući da je Ni gamageni element koji mora nadvladati alfabeno djelovanje Cr, tako da nastane austenitna mikrostrukтура
- Moguće je dodatno legiranje s Mo, Ti, Nb, Ta, koji pospješuju pojavu 5...10 % ferita u mikrostrukтури ili djeluju stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije
- Povišen maseni udio dušika (0,2...0,4 %) utječe na povišenje čvrstoće i na otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju

Slika 2 prikazuje tipičnu mikrostrukturu austenitnog čelika.



Slika 2 Mikrostruktura austenitnog čelika [3]

Neka od svojstava austenitnih čelika jesu sljedeća [1]:

- Nemagnetični su zbog austenitne strukture
- Dobro oblikovljivi u hladnom stanju a hladnom deformacijom mogu očvrsnuti
- Uz dodatno legiranje s Mo, W i V pokazuju vrlo dobru otpornost na puzanje pri temperaturama $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Zbog zadovoljavajuće žilavosti pri sniženim temperaturama primjenjuju se teorijski od $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Otporni na organske i anorganske kiseline, lužine i soli
- U određenim su uvjetima podložni interkristalnoj koroziji

Austeniti nehrđajući čelici imaju široku primjenu u mnogim industrijskim granama zbog njihove odlične otpornosti prema koroziji uslijed nastanka pasivnog površinskog filma, usprkos tome, mogu biti podložni rupičastoj koroziji ili koroziji u pukotinama u odgovarajućim okolišnim uvjetima, a njihova niska tvrdoća i otpornost prema trošenju mogu ograničiti njihovu primjenu u industriji [4].

Otpornost prema trošenju čeličnih dijelova može se poboljšati primjenom metoda površinskog inženjerstva koje mijenjaju svojstva površinskih slojeva pomoću postupaka prevlačenja, kao

što su: kemijsko prevlačenje iz parne faze (*CVD*), fizikalno prevlačenje iz parne faze (*PVD*). Također se mogu primjeniti i difuzijski procesi, kao što su: nitiranje ili pougljičavanje [4].

Nitiranje se u novije vrijeme često koristi kako bi se poboljšala otpornost prema koroziji i otpornost prema trošenju čeličnih dijelova. Ukoliko se austenitni nehrđajući čelici nitiraju pri temperaturama koje su karakteristične za niskolegirane čelike ili alatne čelike (500 °C ili više), dolazi do značajnog pada otpornosti prema koroziji uslijed izlučivanja značajnih količina kromovog nitrida, koji povlači krom iz čvrste otopine i tako onemogućuje nastanak zaštitnog filma. Postupci nitiranja su učinkoviti u poboljšanju površinske tvrdoće i otpornosti prema koroziji austenitnih nehrđajućih čelika samo kada su provedeni pri temperaturama nižim od otprilike 450 °C. Provedbom postupka nitiranja pri tako niskim temperaturama, površinski sloj se u suštini sasoji od metastabilne faze, poznate i kao superzasićeni ili ekspanzirani austenit γ_N , S faze ili *m* faze, koja je dokazano ima visoku tvrdoću i jako dobru otpornost prema koroziji [4].

2.2.1. Austenitni čelici sniženog masenog udjela ugljika (*ELC – Extra Low Carbon*)

Prema američkim AISI normama imaju dodatnu oznaku L, LC, ili ELC budući da im je snižen maseni udio ugljika (<0,03 %). Zbog sniženog udjela ugljika postiže se povećana otpornost na pojavu interkristalne korozije ali je još snižena čvrstoća i otpornost na puzanje. Svojstva zavarljivosti i oblikovljivosti su bitno bolja nego klasičnih austenitnih čelika. Neke karakteristične vrste ovih čelika jesu: X2CrNi18-9, X2CrNiMo18-10, X2CrNiMo18-12 [1].

2.2.2. Austenitni čelici legirani dušikom

Dušik kao gamageni element može zamijeniti skuplji nikal, a istovremeno utječe na smanjenje alfa-faznog djelovanja molibdena. Dušik stvara intersticijske mješance sa željezom i nitride te tako povisuje granicu razvlačenja i čvrstoću koje su male kod običnih austenitnih čelika. Povišenjem ovih mehaničkih svojstava ujedno se poboljšava i otpornost na napetosnu koroziju. Dušik djeluje posebno povoljno na povećanje postojanosti na jamičastu koroziju. Zavarljivost je dobra zbog malog masenog udjela ugljika i produljenog vremena inkubacije stvaranja karbida i krhkih faza [1].

Neka od svojstava čelika legiranih dušikom jesu sljedeća [5]:

- Ekološki prihvatljiviji zbog uštede prirodnih resursa
- Jeftiniji zbog niske cijene dušika
- Čvrstoće i do 3600 MPa
- Žilaviji od čelika iste čvrstoće
- Otporniji prema lokalnoj koroziji
- Otporniji prema napetosnoj koroziji
- Biokompatibilni zbog uklanjanja nikla koji može izazvati alergije

Svi navedeni faktori čine austenitne nehrđajuće čelike s visokim sadržajem dušika veoma obećavajućim materijalom za budućnost održive tehnologije te za izradu dijelova s dužim vijekom trajanja i nižim troškovima od ostalih materijala [5]. U eksperimentalnom dijelu rada izrađeni su uzorci od čelika X5CrNi18-10 koji su potom prevučeni PACVD prevlakama.

3. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina predstavlja primjenu tradicionalnih i inovativnih površinskih tehnologija za stvaranje sustava površinski sloj-osnovni materijal sa svojstvima koja ne može dati ni sam osnovni materijal niti sam površinski sloj, a ta svojstva moraju garantirati dobre eksploatacijske performanse uz prihvatljive proizvodne troškove [7].

Općenito se inženjerstvo površina može podijeliti u dvije glavne skupine postupaka (slika 3) [8]:

- Modificiranja površine, pri čemu se mijenjaju svojstva materijala od površine prema unutrašnjosti, primjer: nitriranje u plazmi
- Prevlačenja površine, pri čemu se na površinu nanosi određena prevlaka koja mijenja svojstva, primjer: nanošenje PACVD prevlaka

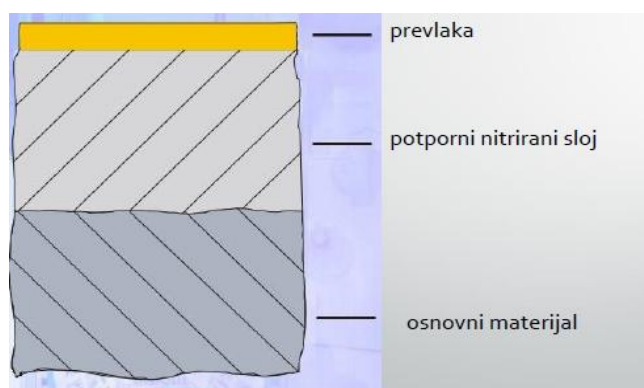


Slika 3 Osnovna podjela postupaka inženjerstva površina [8]

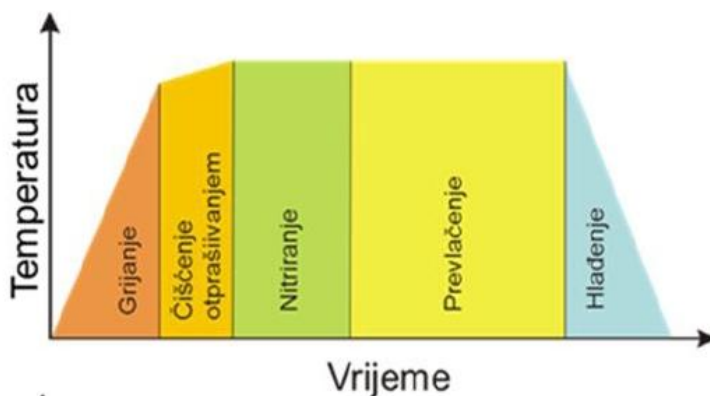
3.1. Dupleks postupci

Kako bi se postigla visoka produktivnost i mali utrošak energije, mnogi mehanički sustavi moraju djelovati u sve zahtjevnijim uvjetima, što uključuje: povećana opterećenja, visoke brzine te sve agresivnije okolišne uvjete. Kao posljedica toga, pojavila se potreba za istovremenom primjenom nekoliko svojstava kao što su: nizak koeficijent trenja, visoka otpornost prema trošenju, povećana nosivost i otpornost na umor materijala. Usprkos tome što je u prošlosti razvijen velik broj postupaka inženjerstva površina, novi zahtjevi se ne mogu ispuniti samo sa jednim od tih postupaka, već samo kroz korištenje dupleks postupaka inženjerstva površina. Dupleks postupak, kao što i samo ime kaže, uključuje primjenu dva ili

više postupaka inženjerstva površina, kako bi se dobio površinski kompozit sa svojstvima koja se ne mogu dobiti ni sa jednim samostalnim postupkom [9]. Na slici 4 prikazan je karakterističan presjek dupleks sloja, dok slika 5 prikazuje dijagram dupleks postupka nitiranja u plazmi i prevlačenja. Za potrebe ovog rada razmatrat će se dupleks postupak koji uključuje nitiranje u plazmi te nanošenje PACVD tvrdih prevlaka.



Slika 4 Presjek dupleks sloja [10]

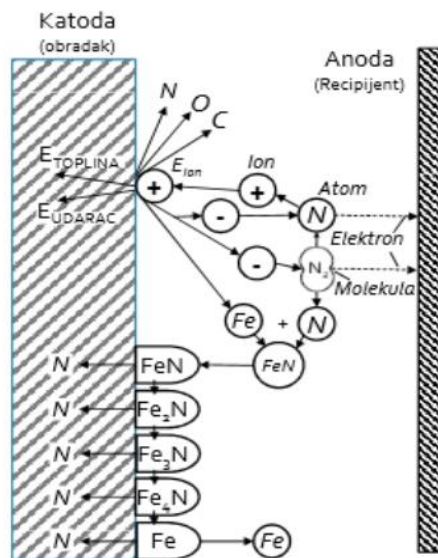


Slika 5 Dijagram dupleks postupka nitiranja u plazmi i prevlačenja [8]

3.1.1. Nitiranje u plazmi

Osnovu čini jako strujno tinjajuće pražnjenje (plazma) koje nastaje između katode i anode kada se između njih uspostavi napon. Pri djelovanju visokog napona (od 400 do 1200 V) dolazi do disocijacije i ioniziranja plina. Ioniziranjem plina elektroni bivaju usmjereni u smjeru anode a pozitivni ioni dušika u smjeru katode tj. u smjeru obradaka. Udaranjem iona dušika velikom energijom u površinu metalnih dijelova dolazi do zagrijavanja obratka i „otprašivanja” atoma željeza sa površine obratka. Otprašeni atomi željeza vežu se u plazmi s

visoko reaktivnim atomima dušika u dušikom bogati željezni nitrid FeN [10]. Na slici 6 nalazi se Koebel-ov model nitriranja u plazmi.



Slika 6 Koebel-ov model nitriranja u plazmi [10]

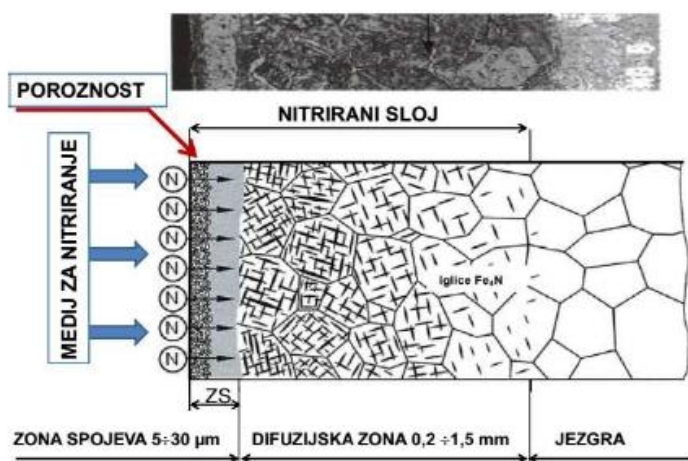
Prednosti nitriranja u plazmi jesu sljedeće [10]:

- preciznija kontrola procesa i parametara
- Ekološki prikladan postupak
- Mogu se nitrirati praktički svi čelici (i nehrđajući), Fe lijevovi
- Mogućnost automatizacije
- Dobra ponovljivost procesa
- Mogućnost selektivnog nitriranja
- Manje deformacije

Nedostatci nitriranja u plazmi jesu sljedeći [10]:

- Složena i skupa oprema
- Opasnost od pregrijavanja
- Teškoće s homogenošću i mjerenjem temperature kod većih predmeta i složenijih geometrija

Na slici 7 prikazan je izgled nitriranog sloja nakon nitriranja u plazmi, nakon sporog ohlađivanja s temperature nitriranja.



Slika 7 Izgled nitriranog sloja [10]

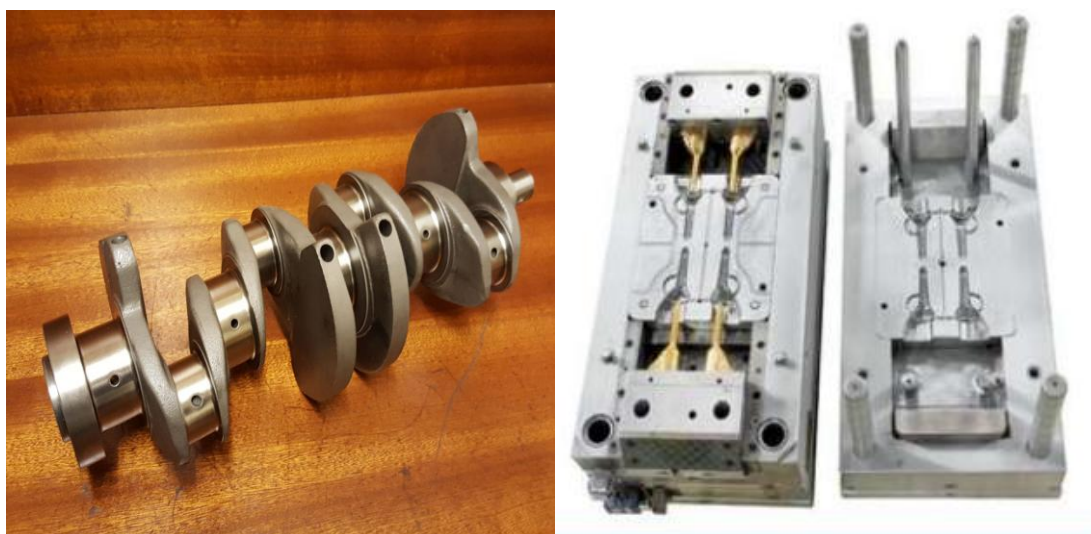
Svojstva nitriranih dijelova jesu sljedeća [10]:

- Povišena površinska tvrdoća
- Povećana otpornost na (adhezijsko) trošenje
- Povećana otpornost na koroziju
- Dobra otpornost trošenju na povišenim temperaturama (500-550 °C)
- Otpornost toplinskom umoru
- Povećana dinamička izdržljivost
- Male ili zanemarive deformacije obratka

Postupak nitriranja primjenjuje se za različite dijelove i alate [10]:

- Dijelovi motornih vozila: zupčanici, radilice, osovine...
- Dijelovi pumpi (rotori, osovine,...)
- Kalupi za preradu polimera
- Alati za kovanje, prešanje, lijevanje,...

Na slici 8 prikazani su primjeri nitriranih dijelova, a) radilica i b) kalup za injekcijsko prešanje.



a)

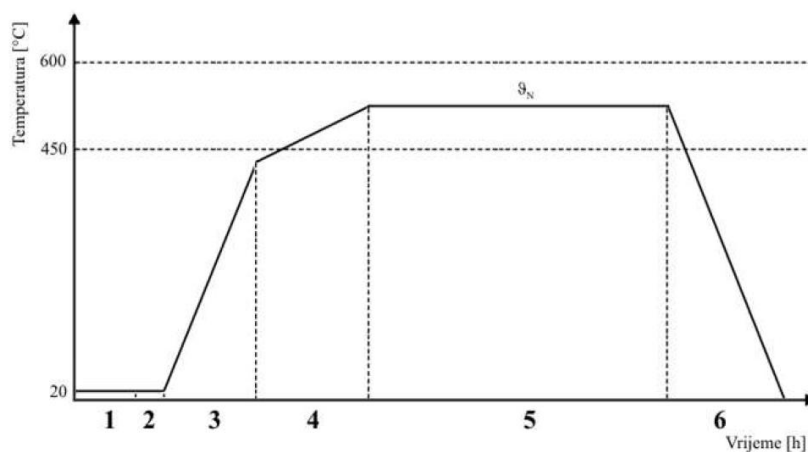
b)

Slika 8. Primjer nitriranih dijelova, a) radilica [11], b) kalup za injekcijsko prešanje [10]

Na slici 9 prikazana je shema postupka plazmatskog nitriranja.

Postupak se sastoji od sljedećih faza [10]:

- Faza 1 – vakumiranje
- Faza 2 – punjenje vakumske komore (N_2 , Ar)
- Faza 3 – ugrijavanje
- Faza 4 – čišćenje površine, otprašivanje (eng. *Sputtering*)
- Faza 5 – plazmatsko nitriranje
- Faza 6 – hlađenje u peći

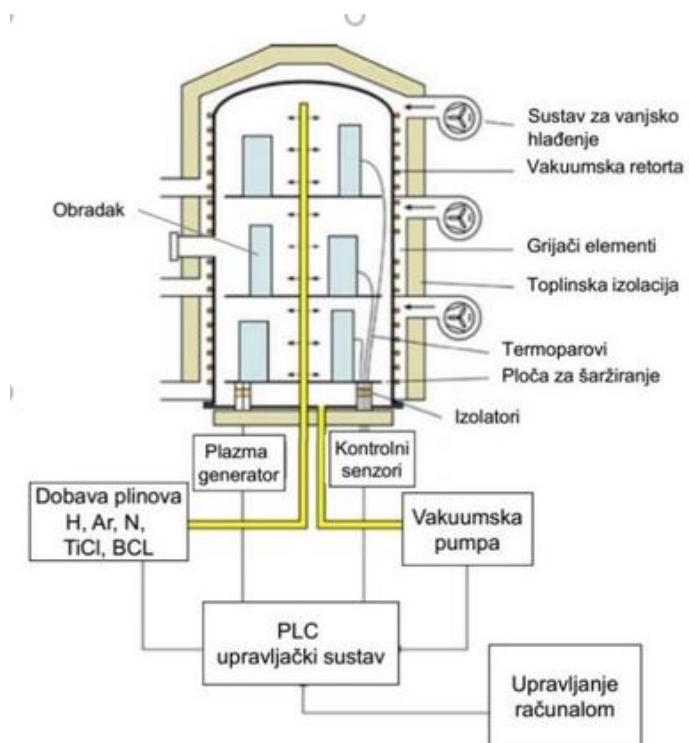


Slika 9 Shema postupka plazmatskog nitriranja [10]

3.1.2. PACVD postupak

PACVD postupak spada u skupinu postupaka prevlačenja površine s ciljem nanošenja određene prevlake na površinu osnovnog metala koja mijenja svojstva. PACVD postupak koristi energiju plazme za ionizaciju i disocijaciju plinova, aktivaciju kemijskih procesa i zagrijavanje osnovnog materijala. Ako se plinu konstantno dovodi energija on će poprimiti stanje plazme nakon što je prekoračen određeni energetska prag. Za aktiviranje plazme može se koristiti: pulsiranje istosmjerne struje (DC) ili izmjenične struje (AC), izboji radio frekvencije (RF) te primjena mikrovalne (MW) pobude. Slika 10 prikazuje shematski prikaz PACVD uređaja sa sastavnim dijelovima [12]:

- Vakuumska retorta s grijačima
- Sustav za vanjsko hlađenje
- Plazma generator
- Sustav za dobavu plinova
- Vakuumska pumpa
- PLC upravljački sustav



Slika 10 Shematski prikaz PACVD uređaja [13]

Prednosti PACVD postupka jesu sljedeće [14]:

- Nitriranje i prevlačenje (dupleks) moguće je provesti u jednom procesu – kontinuirano
- Niska temperatura procesa (ispod 500°C)
- Nema promjena dimenzija obratka
- Prikladnost za masivne predmete kompliciranog oblika
- Nema emisije štetnih tvari
- Ekonomičnost postupka
- Efekt samočišćenja površine
- Velika pouzdanost (ponovljivost) procesa

Nedostatci PACVD postupka jesu sljedeći [15]:

- Otežano nanošenje visoko čistih filmova
- Zahtjeva korištenje generatora plazme i vakuumske komore za prevlačenje

Preduvjeti za kvalitetnu PACVD prevlaku jesu sljedeći [10]:

- Pravilna toplinska obrada
- Kvaliteta površine
- Nitriranje
- Čistoća površine

U tablici 1 navedene su neke od vrsta prevlaka, koje je moguće dobiti PACVD postupkom, te njihove pripadajuće karakteristike.

Tablica 1 Vrste PACVD prevlaka [10]

Prevlaka	Boja	Tvrdoća HV 0,010	Radna temperatura	Primjena
TiN	zlatna	2500	max 200 °C	univerzalna prevlaka
TiCN	sivo-ljubičasta	3200	max 450 °C	
TiAlN	ljubičasto-crna	3400	max 700 °C	visoka otpornost na oksidaciju
TiB ₂	srebrna	5000	max 900 °C	visoka otpornost na abraziju, otpornost na rastaljeni aluminij
TiBN	sivo-srebrna	4000	max 750 °C	otpornost na visoke temperature, trošenje i koroziju

3.1.2.1. TiN prevlaka

Tvrde TiN prevlake, s visokom otpornosti na trošenje i koroziju, imaju važnu ulogu u strojarstvu. Danas se koriste prevlake koje su dobivene CVD i PVD postupkom. U usporedbi sa CVD postupkom koji se odvija pri vrlo visokim temperaturama, PVD postupkom je moguće taloženje TiN slojeva pri temperaturama nižim od 200 °C. Međutim, zbog ovisnosti PVD postupka o liniji vidljivosti između obratka i taloženog materijala, složeni obratci ne mogu se prevlačiti. U ovom slučaju PACVD postupak može se koristiti pri temperaturama ispod 450 °C za prevlačenje alatnih čelika. Plazma proizvodi kemijski vrlo reaktivne ione i radikale i zbog toga je omogućeno prevlačenje pri nižim temperaturama [16].

TiN prevlaka primjenjuje se zbog sljedećih razloga [10]:

- Povećanja otpornosti na (adhezijsko) trošenje
- Povećanja otpornosti na koroziju
- Povišene površinske tvrdoće
- Dekorativnih namjena

Područja primjene TiN prevlaka jesu sljedeća [10]:

- Rezne pločice, oštrice, svrdla
- Kirurški pribor
- Dijelovi motornih vozila
- Kalupi za preradu polimera
- Alati za kovanje, prešanje, lijevanje...

U novije vrijeme javlja se potreba za tvrdim prevlakama odgovarajuće prionjivosti koje su otporne na trošenje. Budući da prevlake dobivene konvencionalnim postupcima nisu zadovoljavajuće kvalitete, razvijen je dupleks postupak. Prionjivost tvrde prevlake ovisi o prethodnom nitriranju, te je uočena bolja prionjivost kod prevlaka koje su nanešene na prethodno nitriranu podlogu [17].

U radu [17] grupa autora provela je ispitivanje na uzorku čelika X40CrMoV5-1, uzorci dimenzija Ø30*10 mm zakaljeni su te popušteni na tvrdoću od 43 ± 2 HRC, uz površinsku hrapavost od $R_a=0,2 \mu\text{m}$. TiN prevlaka nanescna je na nitrirane uzorke te na uzorke koji prethodno nisu bili nitrirani. U tablici 2 navedeni su parametri nitiranja plazmom, dok tablica 3 prikazuje parametre nanošenja prevlake PACVD TiN.

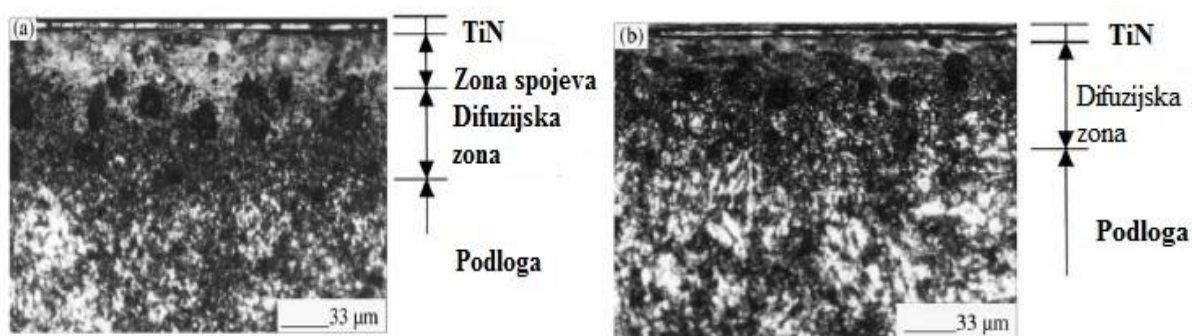
Tablica 2 Parametri nitiranja u plazmi [17]

Parametar postupka	Vrijednost parametra
Pulsirajući napon	650V
Trajanje pulsa	25 μs
Temperatura	520 °C
Tlak	500-600 Pa
Omjer protoka $\text{N}_2/(\text{H}_2+\text{N}_2)$	25, 50 %
Trajanje nitiranja	0,5-4 h

Tablica 3 Parametri nanošenja prevlake PACVD TiN [17]

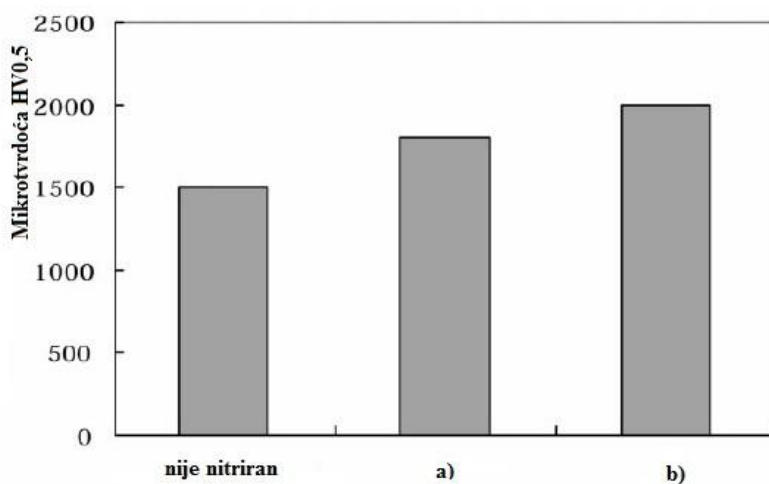
Parametar postupka	Vrijednost parametra
Pulsirajući napon	650 V
Trajanje pulsa	25 μs
Temperatura	520 °C
Tlak	350 Pa
N_2	400 ml/min
H_2	700 ml/min
Ar	50 ml/min
TiCl_4	110 ml/min
Trajanje postupka prevlačenja	2 h

Slika 11 prikazuje presjek nitriranog sloja za dva omjera protoka $N_2/(H_2+N_2)$, na slici a) može se primjetiti nastanak zone spojeva uslijed većeg omjera plinova, dok na slici b) gdje je omjer protoka plinova bio manji, nije došlo do nastanka zone spojeva.



Slika 11 Presjek nitriranog sloja za dva omjera protoka $N_2/(H_2+N_2)$: a) 50 %, b) 25 % [17]

Slika 12 prikazuje površinsku tvrdoću uzoraka, pri čemu je primijenjeno opterećenje od 4,9 N. Vidljivo je da površinska tvrdoća veća kod nitriranih uzoraka (a) i b)), dok uzorak b) kod kojeg je veći omjer protoka plinova $N_2/(H_2+N_2)$ ima veću površinsku tvrdoću od uzorka a) s manjim protokom.

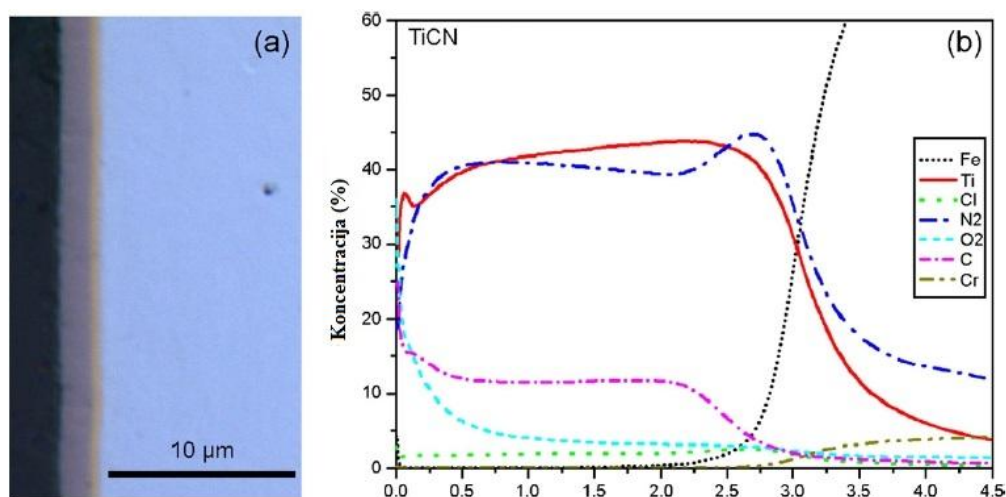


Slika 12 Površinska tvrdoća nakon prevlačenja za dva omjera protoka $N_2/(H_2+N_2)$: a) 25 %, b) 50 % [17]

3.1.2.2. TiCN prevlaka

U novije vrijeme postoji sve veća potreba za prevlakama s optimalnom kombinacijom svojstava koja uključuju: visoku tvrdoću, visoku otpornost prema trošenju i koroziji te nizak koeficijent trenja. Zbog toga, tvrde TiN i TiCN prevlake sve više dobivaju na važnosti. Ove prevlake imaju razne primjene, jedna od njih je i primjena na reznim alatima zbog dobrih mehaničkih svojstava. Mehanička i tribološka svojstva reznih alata mogu se smanjiti budući da se rezna oštrica zagrijava i do 1000 °C. Budući da zakonske odredbe u novije vrijeme sve više ograničavaju upotrebu sredstava za podmazivanje, postoji sve veća potreba za razvojem novih prevlaka koje mogu zadržati svoja svojstva pri visokim temperaturama [18].

U radu [19] grupa autora provela je ispitivanje na čeliku X40CrMoV5-3, uzorci su nitrirani u plazmi u mješavini H₂, Ar i N₂, pri čemu je tlak iznosio 300-600 Pa dok je temperatura iznosila 400-530 °C. Nakon nitriranja nanosena je PACVD TiCN prevlaka. Za materijal prekursora korišteni su plinovi: H₂, Ar, N₂, CH₄, BCl₃ i TiCl₄, tlak je iznosio 70-150 Pa, a temperatura nije prelazila 530 °C, nanešena je prevlaka debljine od otprilike 3 μm. Na slici 13 prikazan je a) presjek TiCN prevlake i b) kemijski sastav po dubini prevlake.



Slika 13 a) presjek TiCN prevlake i b) kemijski sastav po dubini prevlake [19]

Slika 13 a) prikazuje presjek TiCN prevlake koja sadrži dva sloja, sivi površinski sloj debljine 2 μm i zlatni podpovršinski sloj dubine 1 μm. GDOES analizom površinskog sloja utvrđen je sastav od 42 % Ti, 40 % N i 11,5 % C što ukazuje na TiCN, dok unutrašnji sloj sadrži 42 % Ti i 45 % N što ukazuje na TiN.

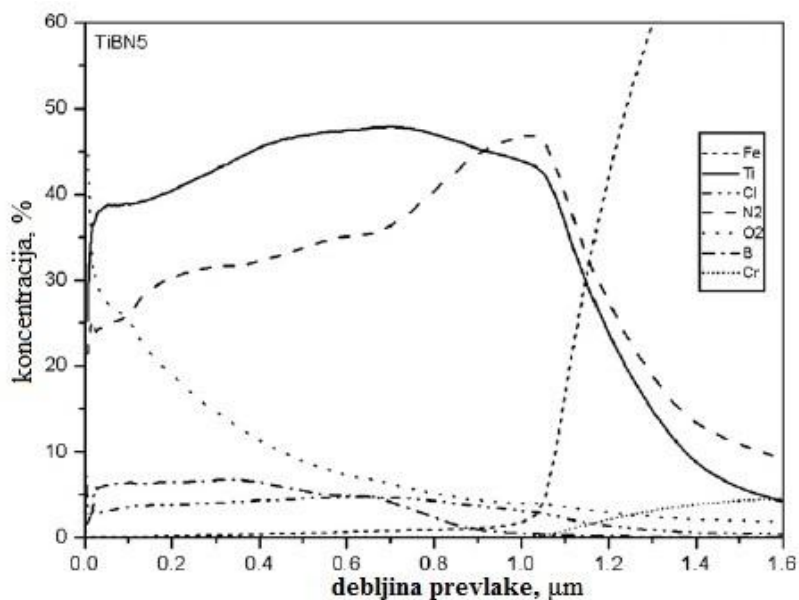
3.1.2.3. TiBN prevlaka

Za produženje trajnosti kalupa, razvijene su i prihvaćene mnoge prevlake. Tvrdi površinski slojevi kao što su TiC, TiN, TiCN, VC itd., uspješno su primijenjeni na alate za hladni rad. Iako se većina prethodno nabrojanih slojeva pokazala prikladnima za alate za hladni rad, oni nisu prikladni za alate za topli rad, zato što su alati i kalupi izloženi drukčijim radnim uvjetima. To su: toplinski umor zbog cikličke promjene temperature prilikom rada, korozija i erozija uslijed korozivnih plinova nastalih isparavanjem sredstva za hlađenje i tečenjem metalne taljevine. Toplinski umor se očituje u obliku toplinskih pukotina. Uslijed korozijskog i erozijskog djelovanja troši se površina alata. Ovi površinski nedostaci širit će se ispod površine ili do jezgre, a nataljivanje aluminijskog sloja na površini može rezultirati visokim troškovima popravka. Nataljeni sloj aluminijskog mora se ukloniti mehaničkim putem, a nakon nekog vremena, kalup se više ne može koristiti. Tvrdi slojevi TiBN daju izvrsna svojstva kao što su: visoka tvrdoća, dobra postojanost pri visokim temperaturama i izvrsna korozijska postojanost. Ovi slojevi mogu se nanositi CVD, PVD i PACVD postupcima [20].

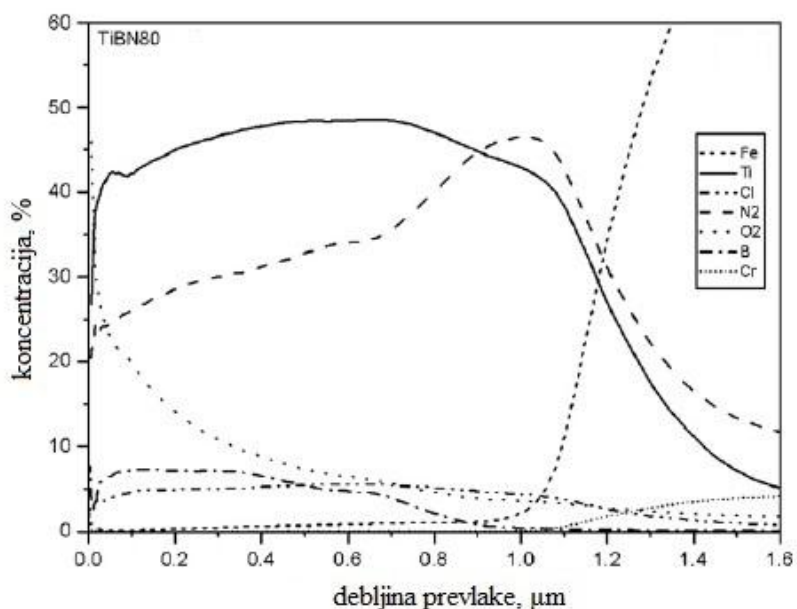
Kod dupleks postupka koji se sastoji od nitiranja u plazmi i nanošenja TiBN prevlake, ključnu ulogu ima efektivna dubina nitiranja, ukoliko je premala ne postiže se optimalno trošenje tvrde prevlake, a ukoliko je prevelika može doći do pucanja uslijed krhkosti. Stoga je vrlo bitno odrediti optimalnu efektivnu dubinu nitiranja imajući na umu omjer otpornosti prema trošenju prevlake i krhkosti podloge [21].

U radu [21] grupa autora provela je ispitivanja na čeliku X40CrMoV5-3 koji je popušten na oko 50 HRC. Tri uzorka su podvrgnuta nitiranju u plazmi, pri temperaturi od 520-530 °C u mješavini N₂ i H₂ pri tlaku od 300-600 Pa. Trajanje nitiranja je iznosilo od 30 min do 5 sati, kako bi se dobilo uzorke s efektivnom dubinom nitiranja od 5, 15 i 80 µm. Shodno tome uzorci nose imena TiBN5, TiBN15 i TiBN80. Efektivna dubina nitiranja je definirana kao udaljenost od površine do dubine gdje se postiže tvrdoća od 700 HV. Za potrebe usporedbe uključen je jedan uzorak koji prethodno nije nitiran, s oznakom TiBN0. Na uzorke je potom nanesen tanki sloj TiN prevlake zbog bolje prionjivosti na podlogu, prije samog nanošenja TiBN prevlake. Za materijal prekursora korišteni su plinovi: H₂, Ar, N₂, BCl₃ i TiCl₄.

Tlak je iznosio 70-150 Pa a temperatura nije prelazila 530 °C kako se ne bi poništilo popuštanje. Dobivena je prevlaka debljine 1-2 μm .



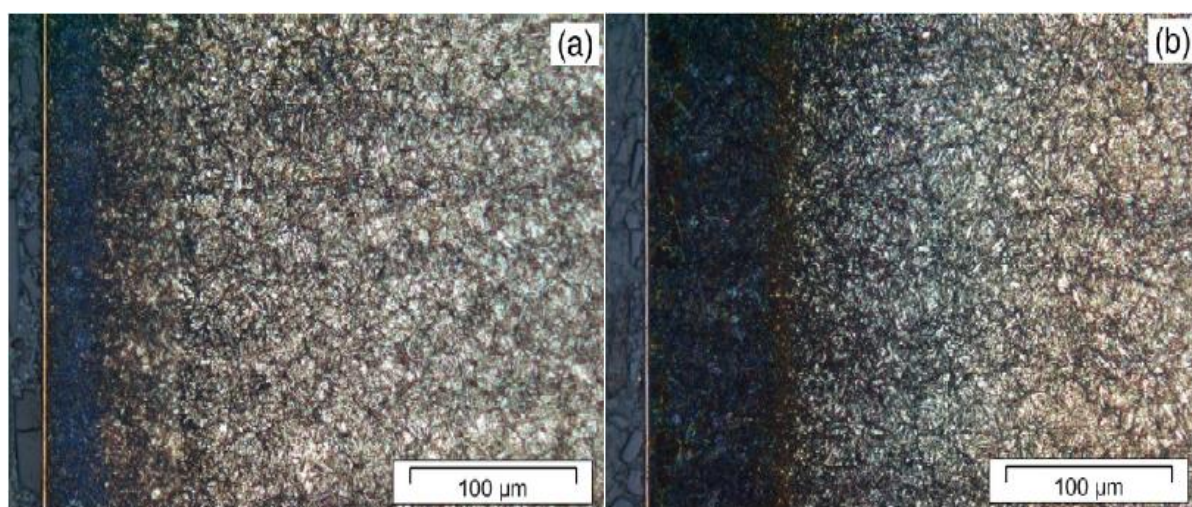
Slika 14 Kemijski sastav prevlake, uzorak TiBN5 [21]



Slika 15 Kemijski sastav prevlake, uzorak TiBN80 [21]

Provedena je GDOES analiza kemijskog sastava prevlake. Slika 14 prikazuje kemijski sastav prevlake uzorka TiBN5, dok slika 15 prikazuje kemijski sastav prevlake uzorka TiBN80.

Sa slika je vidljivo da na udaljenosti od 0-0,5 μm postepeno raste koncentracija Ti od 38-47 %, i N od 24-33 %, dok je koncentracija B stalna i iznosi 7 %. Na udaljenosti od 0,5-0,8 μm , koncentracija Ti ostaje na 47 %, N raste od 33-39 %, a B se smanjuje na 5 %. Od udaljenosti od 0,8 μm pa sve do podloge na udaljenosti od otprilike 1,2 μm , prevlaka se sastoji od 44 % Ti i 46 % N, razumljivo bez B jer je prvo nanešen tanki sloj TiN [21].



Slika 16 Poprečni presjek uzorka: a) TiBN5, b) TiBN80 [21]

Slika 16 prikazuje poprečni presjek uzoraka: a) TiBN5 i b) TiBN80, uz vidljivu razliku između efektivne dubine nitriranja.

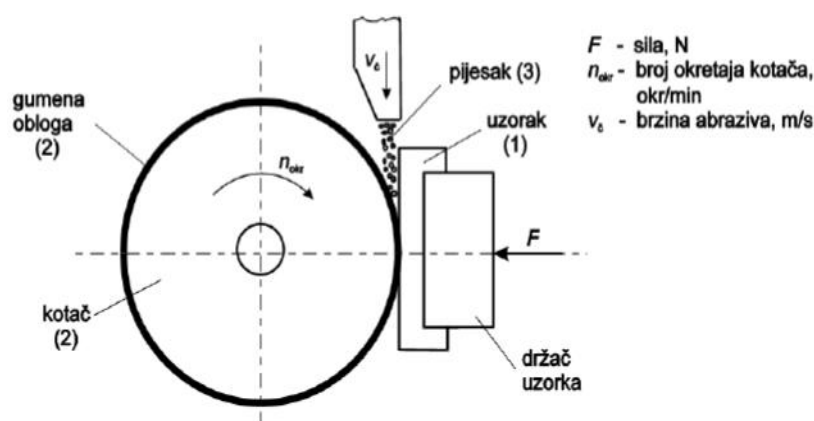
4. METODE KARAKTERIZACIJE

4.1. Određivanje otpornosti na abrazijsko trošenje

Za određivanje otpornosti na abrazijsko trošenje korištena je metoda „suhi pijesak-gumeni kotač“ prema normi ASTM G65.

Uređaj za abrazijsko trošenje po metodi „suhi pijesak-gumeni kotač“ simulira uvjete niskog naprezanja, pri abrazijskom trošenju triju tijela u dodiru. Ova vrsta trošenja karakteristična je za rudarsku industriju u zglobnim spojevima, zakretnim iglama i žičanoj užadi, pri čemu su izloženi sporom trošenju uslijed klizanja i kotrljanja abrazivnih komada kamenja i rude, zarobljene između metalnih površina. Budući da je ovaj mehanizam trošenja spor, ispitivanja u eksploataciji bila bi jako spora pri ispitivanju novih materijala. Stoga je ova metoda brza i daje razumnu korelacije s ispitivanjima u eksploataciji [22].

Kao što je prikazano na slici 17, uređaj se sastoji od čeličnog kotača obloženog gumom, posude za pijesak spojene pomoću cijevi do sapnice, brojača okretaja i poluge opterećene utegom koja drži uzorak i predstavlja horizontalnu komponentu sile koja djeluje suprotno od kotača [22].



Slika 17 Shematski prikaz uređaja za abrazijsko ispitivanje po metodi suhi pijesak-gumeni kotač [23]

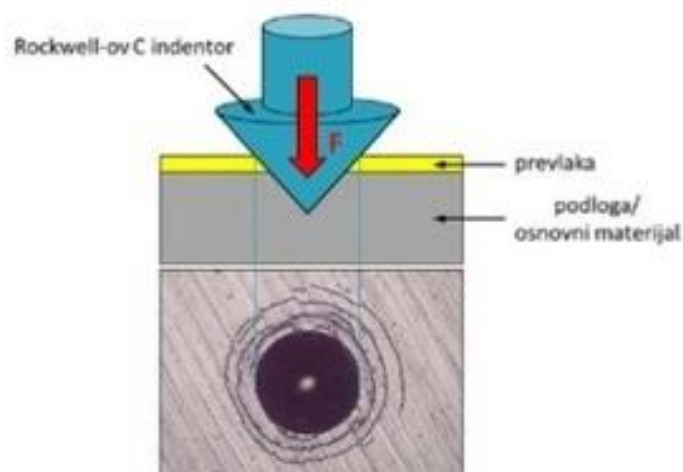
Postupak se sastoji od sljedećih osam koraka [22]:

- 1) Čišćenje i vaganje uzorka
- 2) Postavljanje uzorka u držač
- 3) Pokretanje protoka pijeska kroz sapnicu
- 4) Pokretanje motora koji rotira gumeni kotač
- 5) Odpuštanje poluge kako bi došlo do kontakta između kotača i uzorka, pokretanja brojača okretaja
- 6) Zaustavljanje motora
- 7) Vađenje uzorka
- 8) Čišćenje i ponovno vaganje uzorka kako bi se odredio gubitak mase tijekom testa

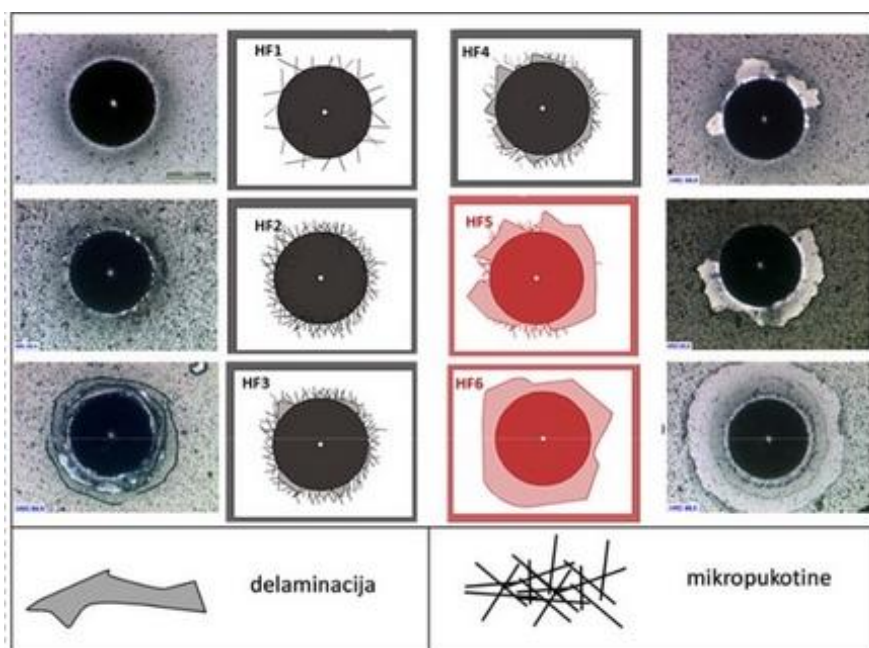
Uz poznati gubitak mase i gustoću materijala, može se izračunati gubitak volumena. Test se ponavlja jednom ili više puta.

4.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake utiskivanjem Rockwell C indentora

Prionjivost prevlake ispituje se prema normi VDI 3198. Uobičajena metoda mjerenja tvrdoće prema Rockwell-u (HRC) koristi se i za jednostavnu procjenu prionjivosti prevlaka. Metoda HRC temelji se na utiskivanju dijamantnog stošca s vršnim kutom od 120° i radijusa zaobljenja 0,2 mm opterećenjem od 1471 N u površinu uzorka. Prodiranje indentora uzrokuje velike plastične deformacije podloge te lomi i prevlaku. Zbog velikih vlačnih naprezanja na rubu otiska dolazi do pucanja i/ili ljuštenja prevlake u slučaju slabe prionjivosti. Prionjivost prevlake određuje se prema teksturi i količini oštećenja prevlake koja su se pojavila oko otiska [24]. Na slici 18 prikazan je shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja indentora.



Slika 18 Shematski prikaz mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja indentora [24]



Slika 19 Šest razreda kvalifikacije mjerenja prionjivosti prevlake metodom utiskivanja Rockwell C indentora prema normi VDI 3198 [24]

Prionjivost prevlake podijeljena je u šest razreda prema teksturi oštećenja oko ruba otiska (slika 19) [24]:

- HF1 mali broj pukotina
- HF2 veći broj pukotina, bez delaminacije (ljuštenja)

- HF3 pukotine uz slabu delaminaciju
- HF4 pukotina uz djelomičnu delaminaciju
- HF5 pukotine uz prevladavajuću delaminaciju
- HF6 potpuna delaminacija prevlake

Razredi HF1 i HF2 ukazuju na dobru prionjivost prevlake, dok razredi HF3 i HF4 ukazuju na zadovoljavajuću prionjivost prevlake (prihvatljiva je samo mala količina delaminacije). U slučaju razreda HF5 i HF6, gdje prevladava delaminacija prevlake oko otiska, prionjivost prevlake nije prihvatljiva [24].

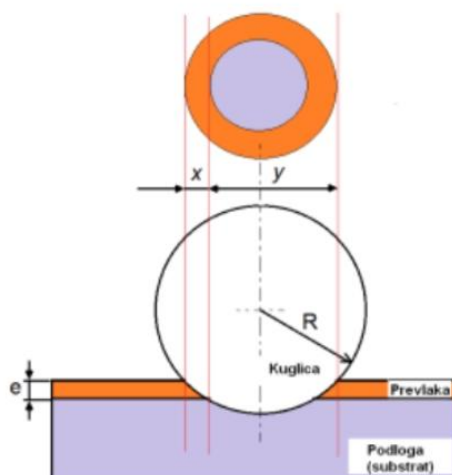
4.3. Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlake određena je metodom utiskivanja kuglice ili kalotestom prema normi ISO EN 1071-2:2003.

Određivanje debljine prevlake sastoji se od sljedećih koraka [24]:

- Uzorak se postavlja i pričvrsti u čeljusti uređaja
- Čelična kuglica se postavlja između uzorka i osovine
- Podešava se kut između osi rotacije i uzorka kako ne bi došlo do proklizavanja kuglice
- Dodavanje nekoliko kapi dijamantne paste
- Podešavanje parametara i pokretanje uređaja
- Interval završava te se uzorak skida s uređaja
- Mjerenje otiska

Mjerenje otiska provodi se na elektronskom mikroskopu. Na slici 20 prikazan je shematski prikaz mjerenja otiska s karakterističnim dimenzijama.



Slika 20 Shematski prikaz mjerenja otiska [24]

Debljina prevlake izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$e = \frac{xy}{2R} \quad (4)$$

Gdje je:

- e–debljina prevlake, mm
- R–polumjer kuglice, mm

EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Izrada ispitnih uzoraka

Napravljene su tri skupine uzoraka, pri čemu je kao polazni materijal za sve uzorke korišten čelik X5CrNi18-10, njegov kemijski sastav dan je u tablici 4, dok je na slici 21 prikazan izgled uzorka.

Tablica 4 Kemijski sastav čelika X5CrNi18-10 [6]

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	N%
0,07	1,00	2,00	0,045	0,015	17,5-19,5	8-10,5	0,11



Slika 21 Izgled uzorka

Uzorci su strojno obrađeni postupkom glodanja, potom su strojno brušeni nakon čega je sljedilo ručno brušenje brusnim papirom redoslijedom zrnatosti P320, P600 i P1200, uz ispiranje vodom.

5.2. Nitriranje u plazmi i PACVD prevlačenje

Prva skupina uzoraka podvrgnuta je samo postupku nitiranja u plazmi, parametri postupka nitiranja dani su u tablici 5.

Tablica 5 Parametri nitiranja u plazmi

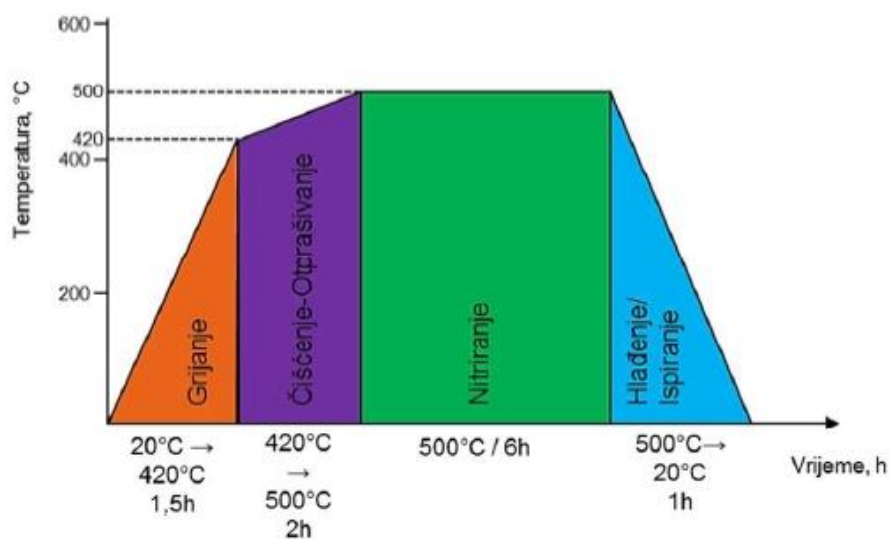
Parametri postupka	Vrijednost parametra
Temperatura	600 °C
Trajanje	9 h
Protok H ₂	120 l/h
Protok N ₂	60 l/h
Protok Ar	10 l/h
Sastav plinske smjese	63 % H ₂ , 32 % N ₂ , 5 % Ar
Snaga plazme	1000 W
Napon	560 V
Tlak	2 mbar

Druga i treća skupina uzoraka nitirane su u plazmi bez nastanka zone spojeva, nakon čega je nanescena PACVD prevlaka. Prije nitiranja u plazmi, u uređaju za nitiranje i prevlačenje proveden je postupak ionskog čišćenja površine, tzv. otprašivanje. U tablici 6 prikazani su parametri postupka otprašivanja i nitiranja u plazmi.

Tablica 6 Parametri postupka otprašivanja i nitriranja u plazmi [24]

Parametri procesa	Otprašivanje	Plazmatsko nitriranje
Temperatura	420-500 °C	500 °C
Vrijeme	2 h	6 h
Protok H ₂	200 l/h	190 l/h
Protok N ₂	20 l/h	10 l/h
Protok Ar	10 l/h	10 l/h
Sastav plinova	87 % H ₂ , 9 % N ₂ , 4 % Ar	90 % H ₂ , 5 % N ₂ , 5 % Ar
Snaga plazme	1000 W	1000 W
Napon	540 V	560 V
Tlak	2 mbar	2 mbar

Slika 22 prikazuje tijek postupka nitriranja u plazmi.

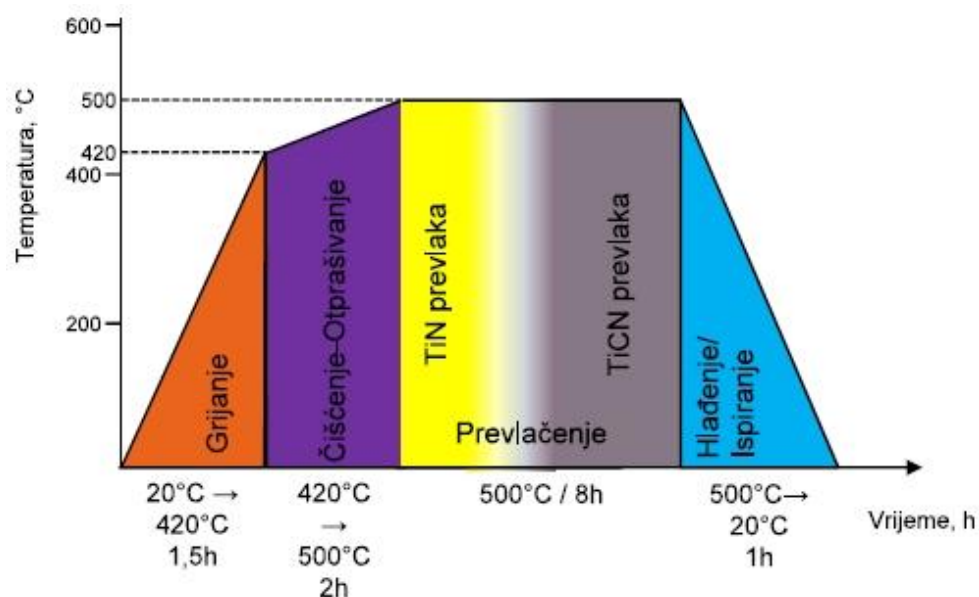


Slika 22 Tijek postupka nitriranja u plazmi [24]

Druga skupina uzoraka je potom prevučena PACVD TiN/TiCN prevlakom. U tablici 7 prikazani su parametri postupka prevlačenja PACVD TiN/TiCN prevlakom, dok je na slici 23 prikazan tijek postupka prevlačenja.

Tablica 7 Parametri postupka prevlačenja PACVD TiN/TiCN prevlakom [24]

Opis koraka	TiN	TiCN prijelaz	TiCN
Trajanje [h]	1,5	0,5	6
Tlak [mbar]	2	2	2
Temperatura [°C]	500	500	500
Protok H ₂ [l/h]	140	140	140
Protok Ar [l/h]	7	7	7
Protok CH ₄ [l/h]	-	5,4	5,4
Protok N ₂ [l/h]	15	13	13
Pulsiranje N ₂	12s/12s	12s/12s	12s/12s
Napon [V]	490	490	490
Snaga plazme [W]	2200	1950	1950

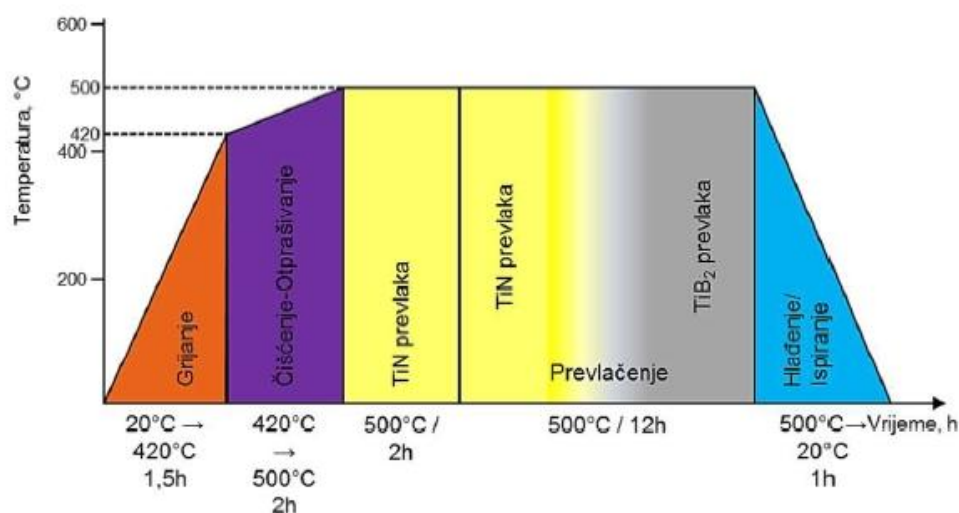


Slika 23 Tijek postupka prevlačenja PACVD TiN/TiCN prevlakom [24]

Treća skupina uzoraka je nakon nitriranja u plazmi prevučena PACVD TiN/TiBN prevlakom. U tablici 8 prikazani su parametri postupka prevlačenja PACVD TiN/TiBN prevlakom, dok je na slici 24 prikazan tijek postupka prevlačenja.

Tablica 8 Parametri postupka prevlačenja PACVD TiN/TiBN prevlakom [24]

Opis koraka	TiN	Prijelaz TiN → TiB ₂	TiN	TiB ₂
Trajanje	1,5 h	8,2 h	4 min	5 min
Tlak [mbar]	2	2	2	2
Temperatura [°C]	500	500	500	500
Protok H ₂ [l/h]	140	140	140	140
Protok Ar [l/h]	7	7	7	7
Protok TiCl ₄ [l/h]	3	3	3	3
Protok N ₂ [l/h]	15	15→0	15	0
Napon [V]	500	500→560	500	560
Snaga plazme [W]	1650	1650	1650	1650



Slika 24 Dijagram postupka prevlačenja PACVD TiN/TiBN prevlakom [24]

6. REZULTATI

6.1. Ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje

Određivanje otpornosti na abrazijsko trošenje provedeno je u laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uređaj korišten za određivanje otpornosti prikazan je na slici 25.



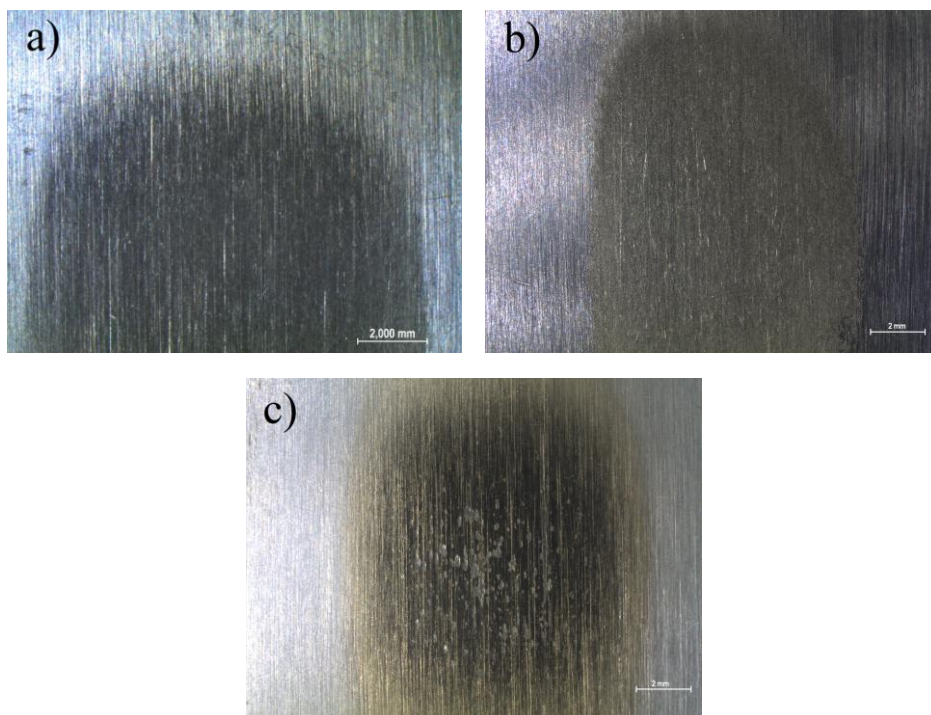
Slika 25 uređaj za ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje

U tablici 9 je prikazana masa uzoraka izmjerena nakon 50, 100, 150, 200, 250 i 300 okretaja.

Tablica 9 Masa ispitnih uzoraka nakon određenog broja okretaja gumenog kotača

		Broj okretaja					
Oznaka uzorka	Početna masa uzorka	50	100	150	200	250	300
NP	168,8417	168,8396	168,8390	168,8381	168,8372	168,8365	168,8359
TiN/TiCN	167,1961	167,1949	167,1944	167,1938	167,1934	167,1928	167,1924
TiN/TiBN	166,0877	166,0872	166,0868	166,0865	166,0862	166,0859	166,0855

Nakon postupka ispitivanja na abrazijsko trošenje, provedeno je stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka u laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na slici 26 prikazan je makroskopski izgled površina uzoraka nakon provođenja ispitivanja na abrazijsko trošenje.



Slika 26 Makroskopski izgled trošene površine uzoraka: a) nitriran u plazmi, b) NP+TiN/TiCN, c) NP + TiN/TiBN

Nakon provođenja ispitivanja na abrazijsko trošenje i vaganja uzoraka, dobije se podatak o gubitku mase pojedinog uzorka koji se određuje prema izrazu:

$$\Delta m = m_0 - m_i$$

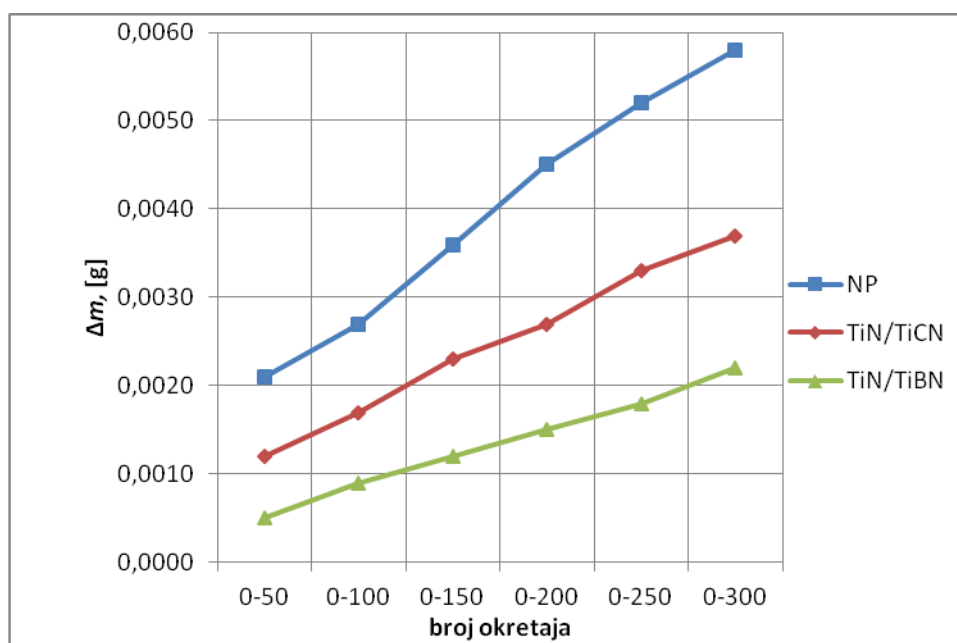
gdje je:

- m_0 – početna masa uzorka, [g]
- m_i – masa uzorka poslije ispitivanja nakon i okretaja gumenog kotača, [g]

Tablica 10 prikazuje ovisnost broja okretaja i gubitka mase uzoraka.

Tablica 10 Gubitak mase ispitnih uzorka nakon određenog broja okretaja gumenog kotača

Oznaka uzorka	Gubitak mase u odnosu na početnu masu uzorka, Δm , [g]					
	Ukupni broj okretaja gumenog kotača					
	0-50	0-100	0-150	0-200	0-250	0-300
NP	0,0021	0,0027	0,0036	0,0045	0,0052	0,0058
TiN/TiCN	0,0012	0,0017	0,0023	0,0027	0,0033	0,0037
TiN/TiBN	0,0005	0,0009	0,0012	0,0015	0,0018	0,0022



Slika 27 Ovisnost broja okretaja i promjene mase uzoraka

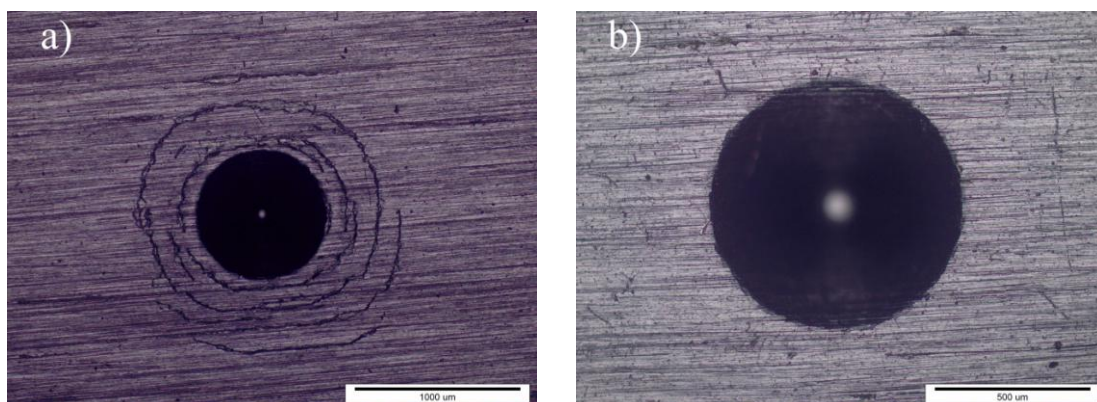
Slika 27 prikazuje ovisnost broja okretaja i promjene mase uzoraka. Sa slike je vidljivo da najveći gubitak mase ima uzorak koji je samo nitriran u plazmi, dok najmanji gubitak mase ima uzorak koji je prevučen TiN/TiBN PACVD prevlakom.

6.2. Ispitivanje prionjivosti prevlake utiskivanjem Rockwell C indentora

Ispitivanje prionjivosti je provedeno u laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno prema normi VDI 3198, pri čemu je primjenjen Rockwell C tvrdomjer. Na svakom od dva uzorka prevučena s TiN/TiCN i TiN/TiBN prevlakom, napravljena su po 3 otiska na sredini uzorka. Analiza otisaka provedena je u laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 koji je prikazan na slici 28.

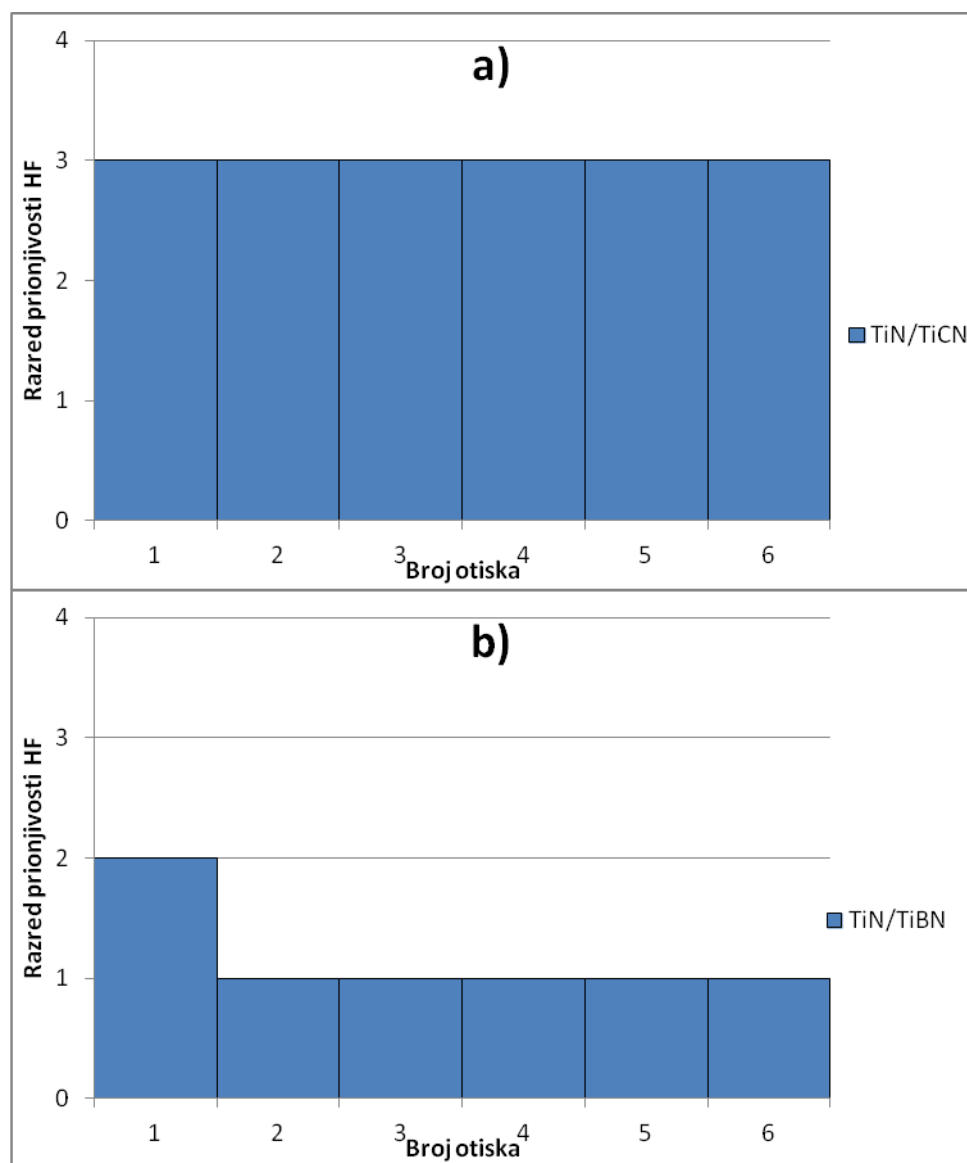


Slika 28 Svjetlosni mikroskop Olympus GX51 [25]



Slika 29 Otisak nakon ispitivanja prionjivosti: a) TiN/TiCN prevlake, b) TiN/TiBN prevlake

Slika 29 prikazuje izgled otisaka nakon ispitivanja prionjivosti prevlaka.



Slika 30 Prionjivost prevlaka: a) TiN/TiCN i b) TiN/TiBN

Na slici 30 je prikazan razred prionjivosti šest otisaka indentora na slučajno odabranim mjestima na prevlaci TiN/TiCN (a) i TiN/TiBN (b). Iz slike je vidljivo da svi otisci uzorka prevučenog s TiN/TiCN prevlakom pripadaju HF3 razredu prionjivosti dok kod uzorka s TiN/TiBN prevlakom, jedan otisak pripada HF2 razredu prionjivosti a ostalih pet pripada razredu HF1.

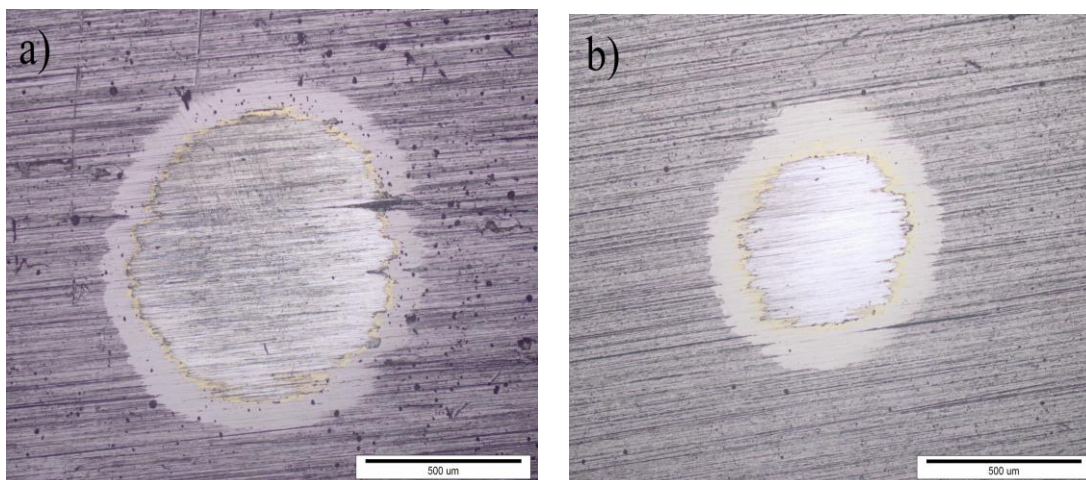
6.3. Ispitivanje debljine prevlake kalotestom

Ispitivanje debljine prevlake je provedeno u laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, metodom utiskivanja kuglice prema normi ISO EN 1071-2:2003. Ispitivanje je provedeno na uređaju Calotester proizvođača TRIBOtechnic, koji je prikazan na slici 31. Za ispitivanje je korištena kuglica promjera 25 mm, dok je brzina vrtnje iznosila 500 okr/min.



Slika 31 Uređaj za ispitivanje debljine prevlake [26]

Na svakom od dva uzorka prevučena s TiN/TiCN i TiN/TiBN prevlakom, napravljena su po 3 otiska na sredini uzorka. Analiza otisaka provedena je u laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51.



Slika 32 Otisak nakon mjerenja debljine prevlake: a) TiN/TiCN prevlaka, b) TiN/TiBN prevlaka

Slika 32 prikazuje otiske nakon mjerenja debljine prevlake.

Tablica 11 Rezultati mjerenja debljine prevlake

Otisak	Debljina TiN/TiCN prevlake, [μm]	Debljina TiN/TiBN prevlake, [μm]
1.	1,90	2,00
2.	2,07	2,05
3.	1,91	2,03
Srednja vrijednost debljine prevlake, [μm]	1,96	2,03

Tablica 11 prikazuje rezultate mjerenja debljine prevlake. Debljina TiN/TiCN prevlake iznosi 1,96 μm , dok debljina TiN/TiBN prevlake iznosi 2,03 μm .

7. ZAKLJUČAK

Austenitni nehrđajući čelici posjeduju izvrsnu otpornost na koroziju, ali nisu otporni na trošenje. Otpornost na trošenje može im se povećati primjenom postupaka nitriranja, prevlačenja ili primjenom dupleks postupaka.

U radu su ispitane tri skupine uzoraka od nehrđajućeg čelika X5CrNi18-10: uzorci nitrirani u plazmi te uzorci nitrirani u plazmi i prevučeni PACVD prevlakama TiN/TiCN odnosno TiN/TiBN. Na njima su provedena ispitivanja otpornosti na abraziju, prionjivosti te debljine prevlake.

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Uzorak od čelika X5CrNi18-10 koji je nitriran u plazmi te prevučen PACVD TiN/TiBN prevlakom ima najmanji gubitak mase, dok je uzorak nitriran u plazmi bez zone spojeva pokazao najveći gubitak mase.
- Ispitivanje prionjivosti prevlake pokazalo je da prionjivost prevlake uzorka koji je nitriran u plazmi te prevučen TiN/TiCN PACVD prevlakom pripada HF3 razredu prionjivosti, dok uzorak prevučen TiN/TiBN prevlakom ima bolju prionjivost te pripada HF1 razredu prionjivosti.
- Ispitivanje debljine prevlake pokazalo je da nema znatne razlike između debljine TiN/TiCN i TiN/TiBN prevlake, pri čemu debljina TiN/TiCN prevlake iznosi 1,96 μm , a debljina TiN/TiBN prevlake iznosi 2,03 μm .
- Na temelju analize rezultata ispitivanja najbolja otpornost na abrazijsko trošenje postignuta je na uzorku s dupleks slojem nitriranim u plazmi i prevučen prevlakom PACVD TiN/TiBN.

U daljnjim ispitivanjima preporučuje se istražiti utjecaj parametara PACVD prevlačenja na otpornost na abrazijsko trošenje i ostale mehanizme trošenja (adheziju, umor površine i tribokoroziju).

LITERATURA

- [1] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2013.
- [2] [Schaeffler diagram](#), 3.7.2018.
- [3] [Austenite structure](#), 3.7.2018.
- [4] A. Fossati, F. Biorgioli, E. Galvanetto, T. Bacci: Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time, Surface and Coatings Technology, no. 200, pp. 3511-3517, 2006.
- [5] M. O. Speidel: New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility, Metal Science and Heat Treatment, vol. 47, nos. 11-12, 2005.
- [6] [Lucefin, X5CrNi18-10](#), 3.7.2018.
- [7] D. Landek: Predavanja iz kolegija: „Tribologija i inženjerstvo površina“, FSB, Zagreb, 2016.
- [8] B. Matijević: Predavanja iz kolegija: „Tribologija i inženjerstvo površina“, FSB, Zagreb, 2016.
- [9] ASM Heat Treating Society: Heat treating: including advances in surface engineering, ASM International, Ohio, 2000.
- [10] S. Kovačić: Vježbe iz kolegija: „Tribologija i inženjerstvo površina“, FSB, Zagreb, 2016.
- [11] [Nitrided crankshaft](#), 3.7.2018.
- [12] Josip Lubina: Ispitivanje utjecaja debljine prevlake PACVD TiN na prionjivost na površinu alatnog čelika za topli rad, Završni rad, FSB, Zagreb, 2017.
- [13] F. Cajner, D. Landek, H. Rafael, J. Jačan, D. Bogdanić: Wear resistance od TiN/TiCN and TiN/Ti-B-N multilayer coatings fabricated by the pulsed DC PACVD process on K390 MC cold work tool steel, Proceeding of the Eu Conference on Heat Treatment and 22nd IFHTSE Congress, Venice, Italy, 20-22.05.2015.
- [14] [ARISE, PACVD](#), 3.7.2018.
- [15] Lj. Stamenković: Hemijska depozicija prevlaka iz parne faze, Stručni rad, Zaštita materijala 48, broj 2, 2007.
- [16] K. S. Mogensen, N. B. Thomsen, S. S. Eskildsen, C. Mathiasen, J. Bottiger: A parametric study of the microstructural, mechanical and tribological properties of PACVD TiN coatings, Surface and Coatings Technology, no. 99, pp. 140-146, 1998.

- [17] S. Ma, Y. Li, K. Xu: The composite of nitrided steel of H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding, *Surface and Coatings Technology*, no. 137, pp. 116-121, 2001.
- [18] I. Zukerman, A. Raveh, H. Kalman, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu: Thermal stability and wear resistance of hard TiN/TiCN coatings on plasma nitrided Ph15-5 steel, *Wear*, no. 263, pp. 1249-1252, 2007.
- [19] Y. He, I. Apachitei, J. Zhou, T. Walstock, J. Duszczyk: Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings, *Surface and Coatings Technology*, no. 201, pp. 2534-2539, 2006.
- [20] M. J. Son, S. S. Kang, Eung-Ahn Lee, K. H. Kim: Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its application, no. 130-131, pp.266-271, 2002.
- [21] Y. He, I. Apachitei, J. Zhou, T. Walstock, J. Duszczyk: The influence of the depth of a plasma nitrided layer in tool-steel substrate on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN coating, *Surface and Coatings Technology*, no. 201, pp. 7036-7042, 2007.
- [22] J. A. Hawk, R. D. Wilson, J. H. Tylczak, O. N. Dogan: Laboratory abrasive wear tests: investigation of test methods and alloy correlation, *Wear* 225-229, pp. 1031-1042, 1999.
- [23] Viktor Smrkulj: Ispitivanje otpornosti na trošenje PACVD prevlaka na različitim materijalima podloga, Završni rad, FSB, Zagreb, 2017.
- [24] S. Kovačić: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [25] [Olympus GX51](#), 3.7.2018.
- [26] [TRIBOtechnic calotester](#), 3.7.2018.

PRILOZI

I. CD-R disc